



## 양극산화와 석회화 순환처리 조건이 타이타늄 박판의 표면특성 및 생체활성에 미치는 영향

장용석<sup>1</sup>, 이강규<sup>2</sup>, 전우용<sup>3</sup>, 한아름<sup>4</sup>, 임청하<sup>1</sup>, 이민호<sup>1</sup>, 배태성<sup>1,\*</sup>

전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실<sup>1</sup>

전북대학교 대학원 치의학과 치과교정학교실<sup>2</sup>

광양보건대학 치기공과<sup>3</sup>, 원광대학교 의과대학 가정의학과<sup>4</sup>

### Effects of conditions for anodization and cyclic precalcification treatments on surface characteristics and bioactivity

Yong-Seok Jang<sup>1</sup>, Kang-Gyu Lee<sup>2</sup>, Woo-Yong Jeon<sup>3</sup>, A-Lum Han<sup>4</sup>,  
Chung-Ha Lim<sup>1</sup>, Min-Ho Lee<sup>1</sup>, Tae-Sung Bae<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Dental Biomaterials, School of Dentistry, Chonbuk National University,

<sup>2</sup>Department of Orthodontics, School of Dentistry, Chonbuk National University,

<sup>3</sup>Department of Dental Technology, Gwangyang Health College,

<sup>4</sup>Department of Family Medicine, College of Medicine, WonKwang University

The purpose of this study was to investigate the effects of the anodization and cyclic calcification treatment on the surface characteristic and bioactivity of the titanium thin sheet in order to obtain basic data for the production of bioactive titanium membrane. A 30×20×0.08 mm titanium sheets were prepared, and then they were pickled for 10 seconds in the solution which was mixed with HNO<sub>3</sub>: HF: H<sub>2</sub>O in a ratio of 12: 7: 81. The TiO<sub>2</sub> nanotube layer was formed to increase the specific surface area of the titanium, and then the cyclic calcification treatment was performed to induce precipitation of hydroxyapatite by improvement of the bioactivity. The corrosion resistance test, wettability test and immersion test in simulated body solution were conducted to investigate the effect of these surface treatments. The nanotubes formed by the anodization treatment have a dense structure in which small diameter tubes are formed between relatively large diameter tubes, and their inside was hollow and the outer walls were coupled to each other. The hydroxyapatite precipitates were well combined on the nanotubes by the penetration into the nanotube layer by successive cyclic calcification treatment, and the precipitation of hydroxyapatite tended to increase proportionally after immersion in simulated body solution as the number of cycles increased. In conclusion, it was confirmed that induction of precipitation of hydroxyapatite by cyclic calcification treatment after forming the nanotube TiO<sub>2</sub> nanotube layer on the surface of the titanium membrane can contribute to improvement of bioactivity.

**Key words** : Titanium membrane, Anodic oxidation treatment, Nanotubular TiO<sub>2</sub> layer, Cyclic precalcification treatment

장용석 (ORCID ID: 0000-0002-2757-232X)

이강규 (ORCID ID: 0000-0002-8187-5399)

전우용 (ORCID ID: 0000-0001-8761-992X)

한아름 (ORCID ID: 0000-0002-6509-7953)

임청하 (ORCID ID: 0000-0003-0151-9130)

이민호 (ORCID ID: 0000-0001-6142-4876)

Correspondence: 배태성 (ORCID ID: 0000-0002-8307-4544)

Department of Dental Biomaterials and Institute of

Biodegradable material, School of Dentistry, Chonbuk National University, Jeonju, Republic of Korea

Tel: +82-63-270-4041, Fax: +82-63-270-4040

E-mail: bts@jbnu.ac.kr

Received: Oct. 01, 2018; Revised: Oct. 23, 2018; Accepted: Oct. 24, 2018

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2016R1A2B4011697).

## 서 론

임플란트에 대한 장기간의 예지성 있는 결과를 얻기 위해서는 임플란트 식립부에 충분한 양과 크기를 보이는 치조골이 존재해야 한다. 심각한 결손을 보이는 잔존 치조골에서는 임플란트의 심미성과 기능성의 획득을 보장할 수 없으며, 이러한 경우 골의 높이와 폭을 증가시키는 방법의 하나로써 과립상 골이식술(particulate bone grafts)이 시행되고 있다. 그렇지만, 이 방법의 단점들 중의 하나는 구조적인 완전성(structural integrity)이 결여되어 있기 때문에 연조직의 외형이 붕괴되면서 골이식 재료의 압축 또는 위치 이동이 일어나 바람직할 결과를 얻을 수 없게 된다는 점이다 (1). 이러한 문제점을 해결하면서 치조용선을 재건하기 위해 골이식 재료와 함께 골결손부를 덮어서 연조직의 침투를 물론 외형적인 변형을 막을 수 있는 소재로서 생체적합성이 우수한 타이타늄이 차폐막이 고려되고 있다 (2). 차폐막으로 이용되는 타이타늄 메쉬(titanium mesh)는 연조직의 붕괴를 막아 주기에 충분한 정도의 강도를 갖고 있을 뿐만 아니라 골이식 재를 위한 안정적인 공간을 제공한다 (3, 4). 또한, 많은 연구에서 타이타늄 차폐막은 e-PTFE 만을 단독으로 사용하거나 흡수성 차폐막을 사용하는 경우보다 더 예지성 있게 공간을 유지하고 붕괴에 저항한다는 것이 보고된 바 있다 (5).

소재분야에서 사용되는 Ti, Nb, Zr 등과 같은 밸브금속(Valve metal) 표면에 나노튜브 산화물을 형성하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 양극산화처리법은 가장 유용한 방법의 하나로써 검토되고 있다(6-8). 타이타늄 표면에 양극산화법을 이용하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성할 때 인가전원, 전해액의 조성 및 pH 등을 조절함으로써 나노튜브의 크기를 적절한 범위에서 조절할 수 있을 뿐만 아니라 제품의 형상에 관계없이 균일한 두께의 산화피막층을 얻을 수 있다 (6, 9). 또한 양극산화처리하여 형성된 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층은 타이타늄 모재와 화학적으로 결합되어 있으므로 하이드록시아파타이트(Hydroxiapatite, HAp)를 물리적으로 코팅처리한 경우에 비해서 산화피막층 두께가 얇고 모재와의 사이에 높은 결합력을 나타내며, 조골세포의 활성화와 증식을 촉진하는 것으로 보고된바 있다 (10, 11).

석회화 전처리는 생체 내에서 불활성의 특성을 보이는 타이타늄 표면에 인산칼슘의 석출을 유도하여 임플란트

재료로서 매식되었을 때 표면에 활성을 부여하여 HAp의 석출을 촉진하는 표면처리 방법으로서, 타이타늄을 Ca(OH)<sub>2</sub> 포화수용액에 침적하고 30분 정도 끓이는 방법 (12), 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 수용액 5시간 동안 침적하는 방법 (13), 0.02 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 수용액과 0.02 M Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 수용액에 순환침적하는 방법 (14) 및 이외에도 다양한 방법들이 소개되고 있다 (14-18).

기존의 무처리 타이타늄 메쉬는 생체불활성이고, 원칙적으로 차폐막이 아니어서 연조직의 침투를 막을 수 없기 때문에 충분한 골량을 얻지 못하는 경우가 발생하고 있다. 이에 본 연구에서는 생체활성 타이타늄 차폐막의 제조에 필요한 기초적인 자료를 얻기 위해서, 일차적으로, 타이타늄 박판의 양극산화처리와 석회화 순환처리의 조건에 대하여 조사하였고, 부식저항성 시험, 젖음성 시험, 유사체액 침적 시험을 통해 이들 표면처리가 표면특성과 생체활성도에 미치는 영향을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 양극산화처리

본 연구에서는 두께 0.1 mm 순 타이타늄 판(Kobe Steel Ltd, Japan)을 30×20 mm로 절단하여 시험용 차폐막 재료로 사용하였다. 시험 시편 표면층의 산화물을 제거하기 위해서 HNO<sub>3</sub> : HF : H<sub>2</sub>O를 12 : 7 : 81로 혼합한 용액에서 10초 동안 산세처리 후 시험에 사용하였다. 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층의 생성을 위한 양극산화처리를 위해서 DC 정전원장치(Inverter Tech Co, Ltd, Korea)의 양극에 준비한 타이타늄 판과 음극에 백금판을 연결하고, 두 전극의 간격이 20 mm가 되도록 고정한 후 전압을 10-30 V까지 5 V 간격으로 변화시키며 60분 동안 유지하였다. 전해질 수용액은 glycerol에 20 wt% H<sub>2</sub>O와 1 wt% NH<sub>4</sub>F를 혼합하여 준비하였다.

### 2. 석회화 순환처리와 열처리

나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 다음 HAp의 석출을 유도하기 위해서 80℃ 0.05 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 수용액과 100℃ Ca(OH)<sub>2</sub> 포화수용액에 각각 1분씩 침적하는 방식으로 석회화 순환처

리(cyclic precalcification treatment)를 시행하였다. 이후 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층의 구조적 안정화와 함께 석회화 순환처리한 표면의 불순물 제거를 위해서 표면처리한 시편을 전기로(Ajeon Industrial Co, Ltd, Korea)에 넣고 승온속도 10℃/min으로 500℃까지 온도를 올린 후 2시간 동안 유지하였다.

### 3. 유사체액 침적시험

석회화 순환처리 후 생체활성도를 조사하기 위해서 유사체액(simulated body fluid, SBF)에서 침적시험을 하고서 HAp의 석출 양상을 조사하였다. 침적시험은 준비한 시편을 120℃에서 20분 동안 고압멸균처리 후 SBF에 침적하고 37℃, 5% CO<sub>2</sub> 분위기에서 진행하였다. SBF는 Hanks 용액(H2387, Sigma Chemical Co, USA)에 calcium chloride dihydrate 0.185 g/L, magnesium sulfate 0.09767 g/L, sodium hydrogen carbonate 0.350 g/L를 첨가하여 제조하였으며, 1N HCl 수용액을 사용하여 pH를 7.4로 조절하였다. SBF는 시험과정에서 농도의 변화를 억제하기 위해 매일 교환하였다.

### 4. 동전위 분극시험

양극산화와 석회화 순환처리가 내식특성에 미치는 영향을 평가하기 위해서 Potentiostatic/Galvanostatic (Parstat 2273, Advanced Measurement Technology, Inc, Illinois, USA)을 이용하여 동전위 분극법(potentiodynamic polarization method)으로 부식전위(corrosion potential)와 부식전류밀도(corrosion current density)를 측정하였다. 기준전극에 Ag/AgCl 전극을, 상대전극에 백금판을, 작업전극에 시편을 결선하였고, 시험액으로 SBF를 사용하여 주사속도 3 mV/s로 상온에서 측정을 수행하였다.

### 5. 표면분석

양극산화처리에 의한 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층 형성과 석회화 순환처리의 과정에서 나타나는 표면의 형태학적 미세구조를 전계방사주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM, S800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고, 피막층에 존재하는 원소의 농도 변화를 X-선

스펙트럼(EDS, Bruker, Germany)으로 조사하였다. 또한 피막층에 존재하는 원소의 결정구조를 X-선 회절기(Dmax III-A type, Rigaku, Japn)로 분석하였다.

## 6. 표면조도와 접촉각 측정

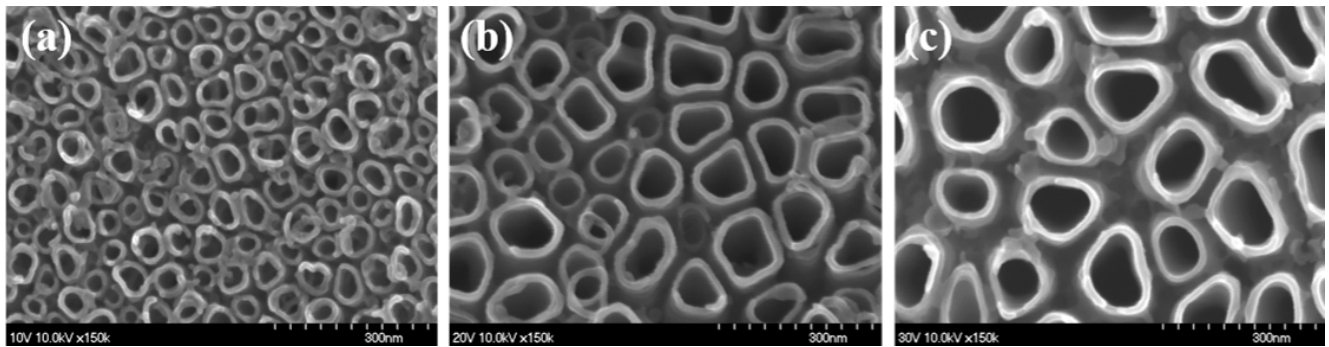
시편의 표면 형상의 변화가 젖음성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 표면조도와 접촉각을 조사하였다. 표면조도는 cut off 치 0.25 mm 조건에서 표면조도측정기(Surftest SV-3000, Mitutoyo, Japan)로 중심선 평균거칠기 R<sub>a</sub>를 측정하였다. 접촉각은 10 μl SBF를 5 mm 높이에서 떨어뜨린 다음 화상분석시스템(DM 2500M, Leica Microsystems CMS GmbH, Germany)을 사용하여 접촉각을 측정하였다.

## 결 과

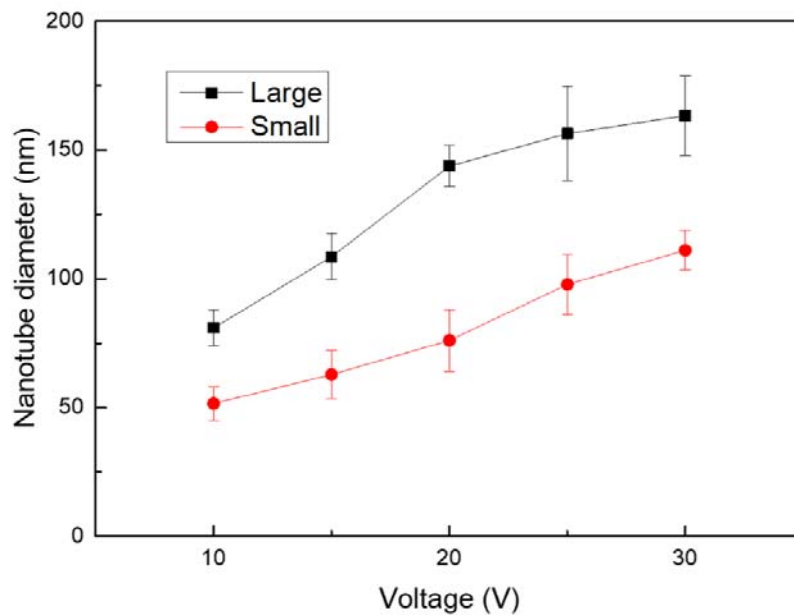
### 1. 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층의 미세구조

Fig. 1은 타이타늄 차폐막을 1 wt% NH<sub>4</sub>F와 20 wt% H<sub>2</sub>O를 함유하는 조성의 glycerol 용액에서 전압을 각각 10, 20 V 및 30 V로 변화시키며 60분 동안 양극산화 처리한 표면의 FE-SEM 사진이고, Fig. 2는 나노튜브들을 큰 직경과 작은 직경으로 구분한 다음 인가전압과 나노튜브의 평균직경 사이의 관계를 나타낸 것이다. 나노튜브들은 상대적으로 큰 직경의 튜브들과 작은 직경의 튜브들이 혼합된 자가정렬 형태를 갖추고 있었고, 인가전압이 상승함에 따라서 직경의 선형적인 증가를 보였다.

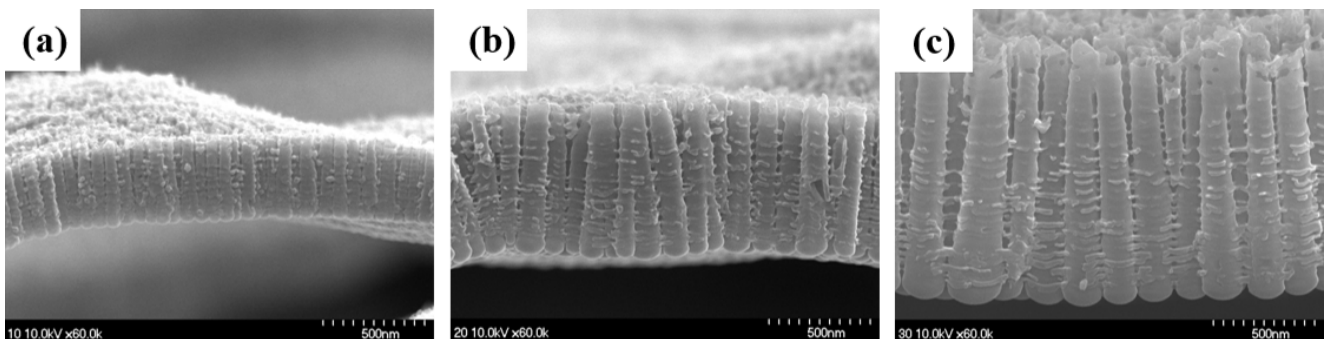
Fig. 3은 상기의 조건에서 양극산화 처리 후 타이타늄 차폐막을 구부려서 산화 피막층을 파괴시킨 다음 나노튜브층을 길이방향에서 관찰한 FE-SEM 사진이고, Fig. 4는 인가전압과 나노튜브들의 평균 길이변화를 도시한 것이다. 각각의 나노튜브들은 독립된 튜브 구조를 이루며 상부에서 하부로 갈수록 직경이 증가되었으며, 인가전압이 상승함에 따라서 길이의 선형적인 증가를 나타냈다. 또한 큰 직경의 튜브들과 작은 직경의 튜브들의 길이는 거의 동일한 것으로 확인되었다.



**Figure 1.** FE-SEM images for the surface of nanotubular TiO<sub>2</sub> layer on titanium membrane, which were anodized at different voltage in glycerol solution containing 1 wt% NH<sub>4</sub>F and 20 wt% H<sub>2</sub>O. (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V.



**Figure 2.** Schematic outline between the applied potential and the mean diameter of TiO<sub>2</sub> nanotubes.



**Figure 3.** Cross-sectional FE-SEM images for the nanotubular TiO<sub>2</sub> layer on titanium membrane which were anodized at different V in glycerol solution containing 1 wt% NH<sub>4</sub>F and 20 wt% H<sub>2</sub>O. (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V.

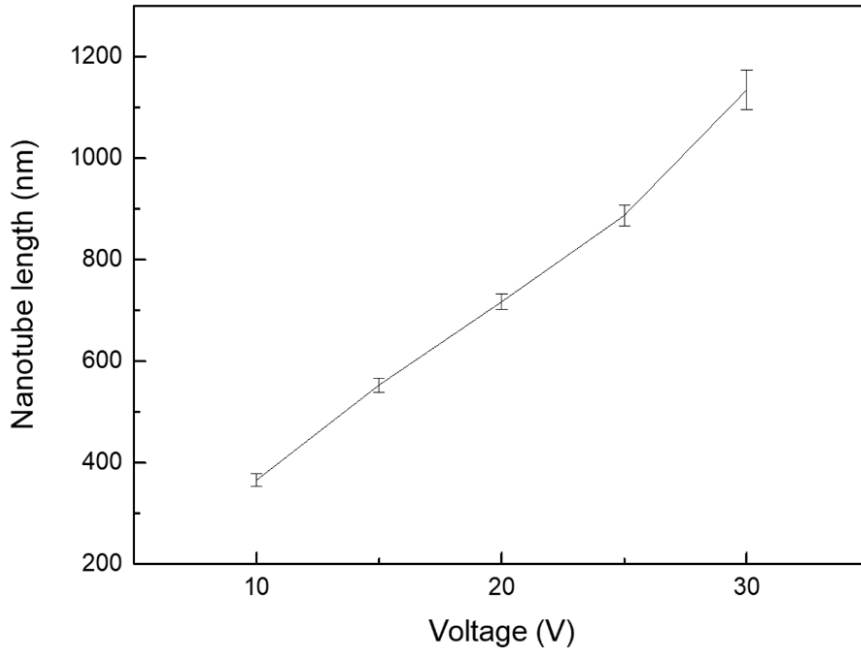


Figure 4. Schematic outline between the applied potential and the mean length of TiO<sub>2</sub> nanotubes.

## 2. 석회화 순환처리 및 유사체액 침적시험

Fig. 5는 20 V에서 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 다음 10회, 20회, 30회 및 40회의 석회화 순환처리와 500°C에서 2시간 동안 열처리를 한 다음 표면을 2,000배의 배율로 관찰한 FE-SEM 사진이고, Table 1은 그의 EDS 분석 결과이다. 석회화 순환처리의 회수가 증가함에 따라서 Ca와 P의 농도가 비례하여 증가하면서 인산칼슘 석출물이 더욱 치밀화되는 양상을 보였다. 또한 Ca/P 원자비는 순환처리의 회수가 10회로부터 40회로 증가됨에 따라서 1.75로부터 1.62로 감소를 나타냈다.

Fig. 6은 20 V에서 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 다음 10회, 20회, 30회 및 40회의 석회화 순환처리 후 차폐막을 구부려서 피막층을 파괴시켜서 관찰한 FE-SEM 사진이다. 인산칼슘 석출물은 다공질 구조의 나노튜브 내부로 침투가 일어나며 결합이 일어나는 양상을 보였으며, 석회화 순환처리의 회수가 증가함에 따라서 침투 정도가 증가를 나타냈다.

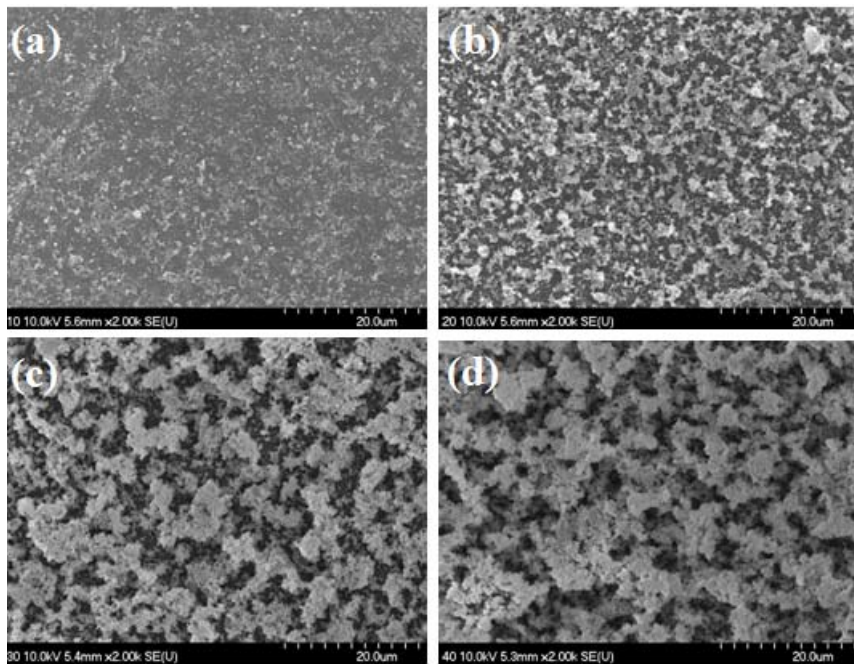
Fig. 7은 20 V에서 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 시편군과 양극산화처리 후 500°C에서 2시간 동안

열처리한 시편군의 생체활성도를 조사하기 위해서 SBF에 10일 침적한 후의 FE-SEM 사진이고, Table 2는 그의 EDS 분석 결과이다. 양극산화처리한 시편군의 표면에서는 기지의 TiO<sub>2</sub> 나노튜브가 관찰되면서 Ca와 P는 검출되지 않았지만, 양극산화 후 열처리한 시편군에서는 부분적으로 기지의 나노튜브층이 관찰되지만 전체 표면에 걸쳐서 HAp 돌기상이 얇고 균일하게 석출되었으며, Ca와 P의 농도가 각각 22.31 wt%와 11.31 wt%를 보였다.

Fig. 8은 20 V에서 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성하고서 10회, 20회 및 30회의 석회화 순환처리와 500°C에서 2시간 동안 열처리한 균을 SBF에 1일 동안 침적한 시편의 FE-SEM 사진이다. 10회 순환처리군에서는 기지의 나노튜브층이 관찰되며 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만, 20회 순환처리군에서는 HAp 돌기상이 전체 표면에 걸쳐서 치밀하게 생성되었으며, 순환처리 회수가 증가함에 따라 돌기상이 더욱 치밀화되는 양상을 보였다.

## 3. 동전위분극시험

Fig. 9는 SBF에서 무처리 순 타이타늄군(Ti), 양극산화



**Figure 5.** FE-SEM images of titanium membranes anodized at 20 V, cyclic calcified for different cycles and heat-treated at 500°C. (a) 10 cycles, (b) 20 cycles, (c) 30 cycles, (d) 40 cycles.

**Table 1.** Ca and P concentration after anodization and cyclic calcification treatments of Ti membrane

Group/Element	Ca (wt%)	P (wt%)	Ca/P (at%)
10 cycles	9.30±0.04	4.10±0.03	1.75±0.08
20 cycles	19.30±1.62	8.84±0.85	1.66±0.05
30 cycles	27.23±2.58	12.76±1.15	1.65±0.07
40 cycles	32.11±3.91	15.28±1.13	1.62±0.06

후 열처리한 군(AH) 및 양극산화와 30회 석회화 순환처리 후 열처리한 군(APH-30)의 동전위 분석시험 결과이고, Table 3은 각각의 시편에 대한 부식전위와 부식전류밀도를 나타낸 것이다. 부식전위 값은 AH군에서 가장 높게 나타났지만 APH군에서는 무처리 Ti군 수준으로 저하되었다.

#### 4. X-선 회절시험

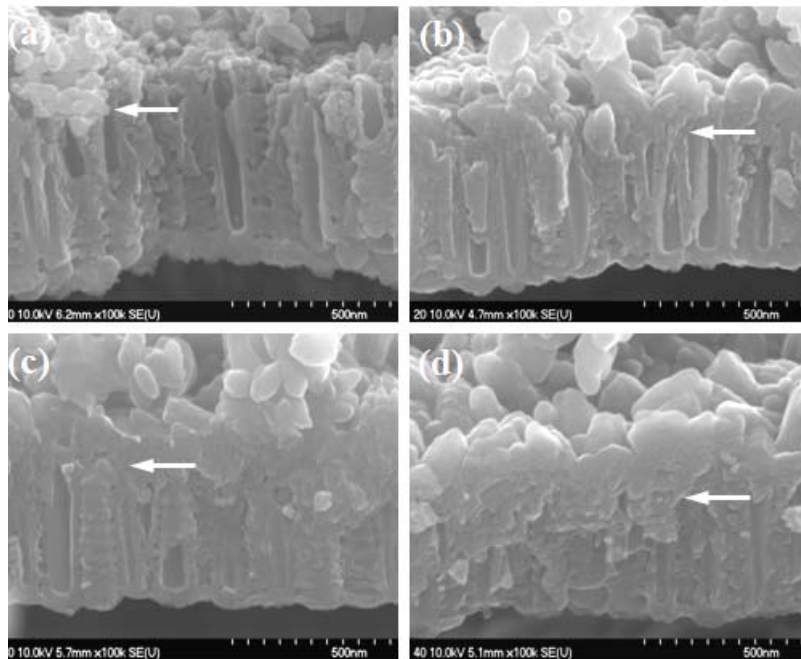
Fig. 10은 무처리 순 타이타늄군(Ti), 20 V에서 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub>층을 형성한 군(A), 양극산화 후 500°C에서 열처리한 군(AH) 및 양극산화와 30회 석회화 순환처리 후 열처리한 군(APH-30)의 X-선 회절분석 결과이다. A군의

TiO<sub>2</sub> 나노튜브층은 무정형으로 나타났지만 500°C에서 2시간 동안 열처리한 AH군에서는 anatase가 주 피크로 관찰되었다. 또한 양극산화와 30회의 석회화 순환처리 후 열처리한 APH-30군에서는 anatase 피크와 함께 octa calcium phosphate와 HAp 피크가 주 피크로 관찰되었다.

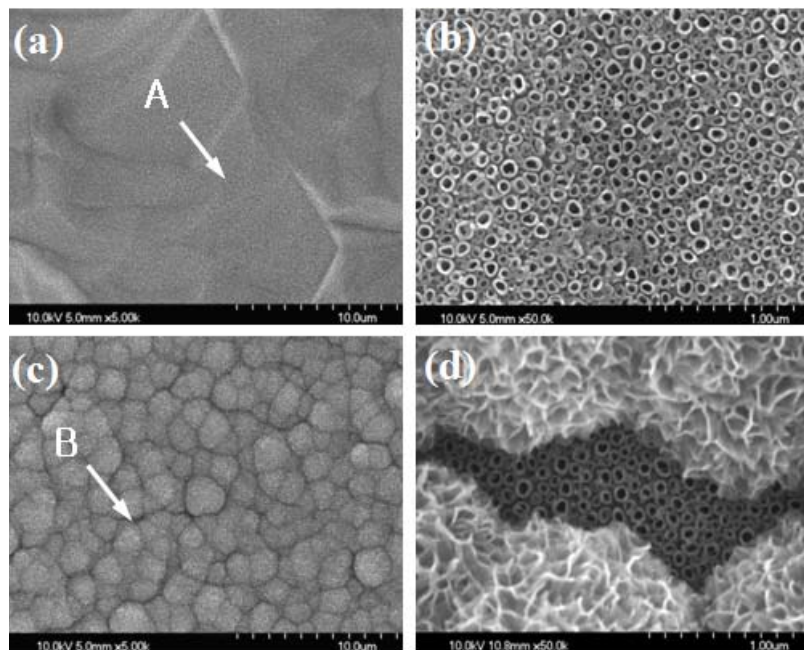
#### 5. 표면조도와 접촉각

Table 3은 #1000 SiC 연마지로 연마한 타이타늄 차폐막(Ti), 20 V에서 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub>층을 형성한 표면(A), 양극산화와 30회 석회화 순환처리 후 열처리한 군(APH-30)의 표면에 대한 중심선 평균거칠기와 접촉각의





**Figure 6.** FE-SEM images of fractured nanotubular TiO<sub>2</sub> layer on titanium membranes anodized at 20 V, cyclic calcified for different cycles, and heat-treated at 500°C. (a) 10 cycles, (b) 20 cycles, (c) 30 cycles, (d) 40 cycles. Arrows mark the interface between the infiltrated HAp layer and nanotubular TiO<sub>2</sub> layer.

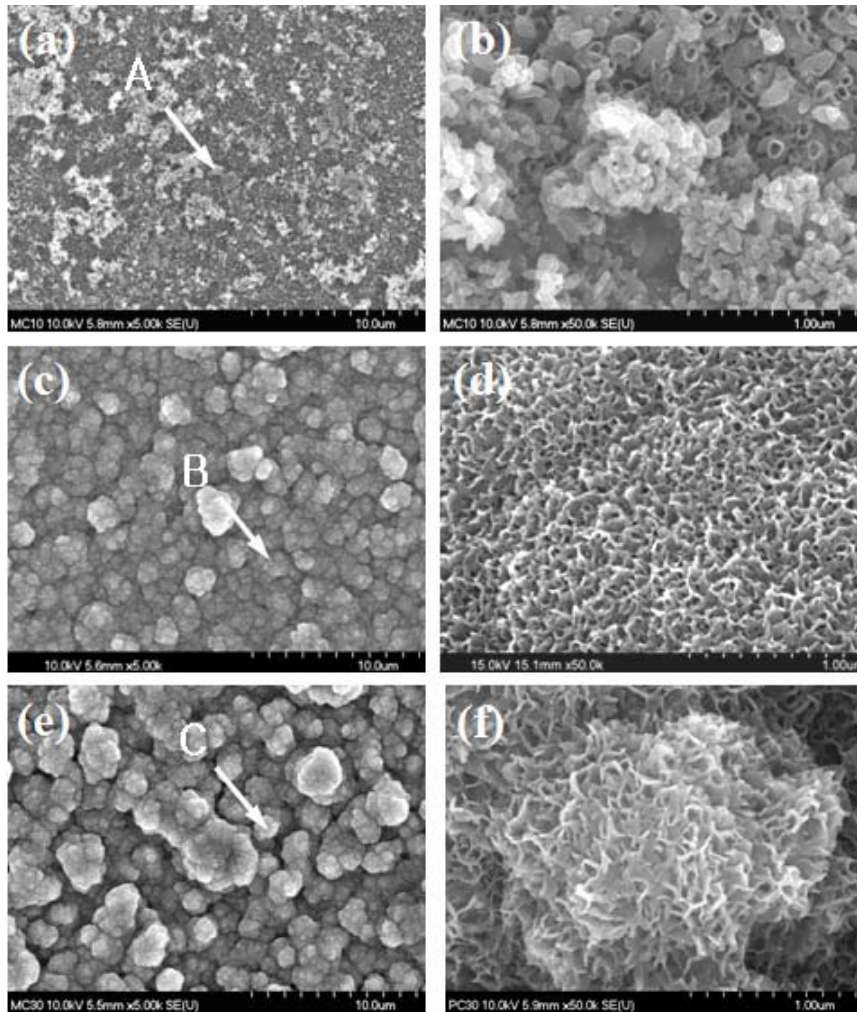


**Figure 7.** FE-SEM images after immersion in SBF for 10 days, (a) anodized (X5K), (b) magnification of point A (X50K), (c) anodized and heat-treated at 500°C (X5K), (d) magnification of point B (X50K).

**Table 2.** Ca and P concentration after immersion in a simulated body fluid for 10 days

Group/Element	Ca (wt%)	P (wt%)	Ca/P (at%)
A-10d	0.49±0.04	-	-
AH-10d	22.31±2.64	11.31±1.25	1.52±0.09

\* A-10d : anodized at 20 V and immersed in SBF for 10 days, AH-10d : anodized at 20 V, heat-treated at 500°C and immersed in SBF for 10 days

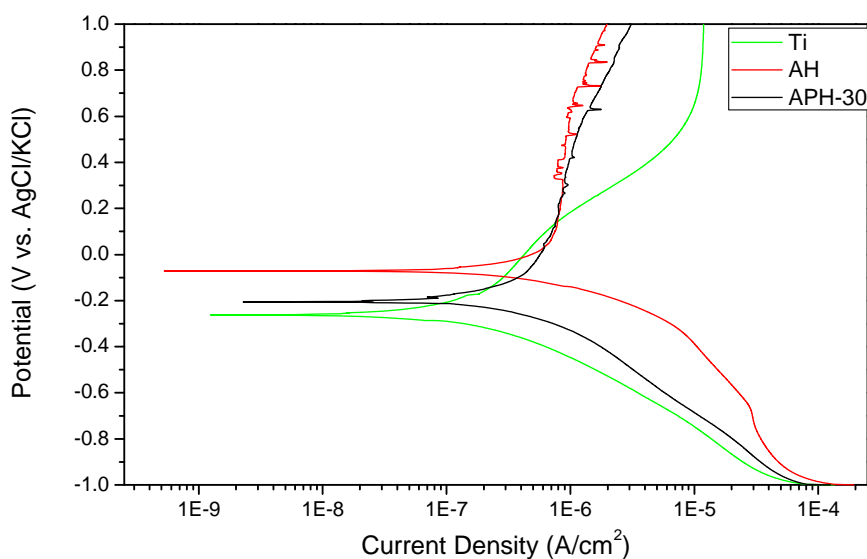


**Figure 8.** FE-SEM images of titanium membranes anodized at 20 V, cyclic calcified for different cycles, heat-treated at 500°C, and immersed in SBF for 1 day. (a) 10 cycles (X5K), (b) magnification of point A (X50K), (c) 20 cycles (X5K), (d) magnification of point B (X50K), (e) 30 cycles, (f) magnification of point C (X50K).

측정 결과이고, Fig. 11은 각 시편의 표면에 형성된 액적의 형상을 보여주는 사진의 일레이다. 중심선 평균 거칠기 값은 Ti군에서 0.165  $\mu\text{m}$ , A군에서 0.258  $\mu\text{m}$ , APH-30군에서 0.472  $\mu\text{m}$ 로서 가장 높게 나타났으며, 각 군 상호간에 통계학적으로

유의한 차이를 보였다( $P < 0.05$ ). 접촉각은 Ti군에서 83.8°, A군에서 37.7°, APH-30군에서 10.3°로 나타났으며, APH-30군에서는 액적이 형성되지 않고 주위로 넓게 퍼지는 양상을 보였다.



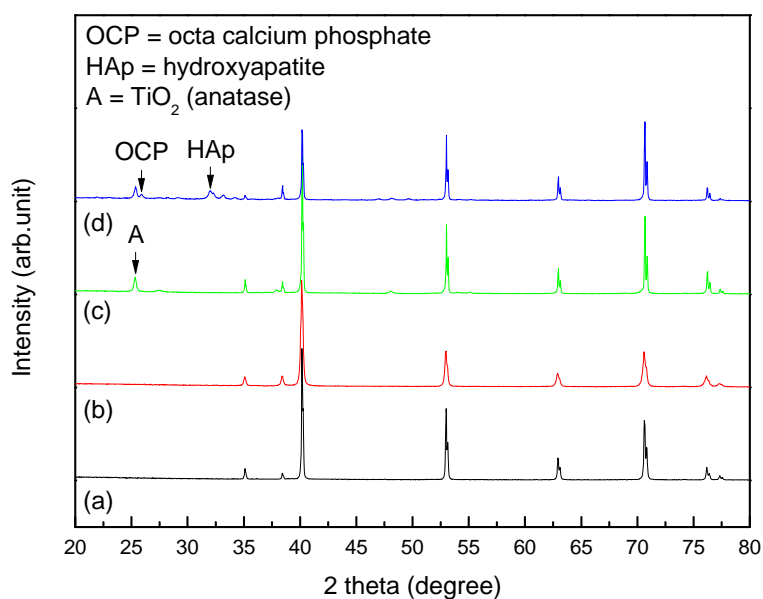


**Figure 9.** Polarization curves of untreated pure titanium (Ti), anodized at 20 V and heat-treated at 500°C (AH), and anodized, cyclic calcified for 30 cycles and heat-treated (APH-30) membranes.

**Table 3.** Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and corrosion current ( $I_{\text{corr}}$ ) in SBF

Sample	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
Ti	-261,3	$1,019 \times 10^{-7}$
AH	-71,2	$3,308 \times 10^{-7}$
APH-30	-206,4	$2,532 \times 10^{-7}$

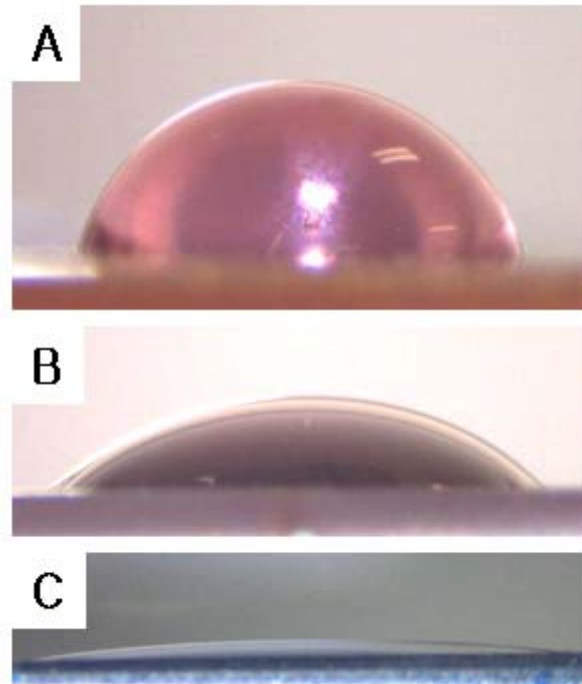
\* Ti : untreated Ti, AH : anodized at 20 V and heat-treated at 500°C, APH-30 : anodized, heat-treated and cyclic calcified for 30 cycles



**Figure 10.** X-ray diffraction patterns. (a) untreated Ti, (b) Anodized at 20 V, (c) anodized and heat-treated at 500°C, (d) anodized, cyclic calcified for 30 cycles and heat-treated.

**Table 4.** Surface roughness ( $R_a$ ) and contact angle ( $\theta$ )

Group	Roughness $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Contact angle $\theta$ (rad)
Polished	$0.165 \pm 0.009$	$83.8 \pm 4.3$
Anodized	$0.258 \pm 0.016$	$37.7 \pm 7.3$
APH-treated	$0.472 \pm 0.019$	$10.3 \pm 1.5$



**Figure 11.** Morphologies of SBF droplets on titanium membranes, polished Ti with #1,000 SiC paper (A), Anodized at 20 V (B), anodized, cyclic calcified for 30 cycles and heat-treated at 500°C (C)

## 고찰

고령자의 임플란트 시술과정에서 겪는 어려움의 하나는 심각한 치조골 결손으로 인해서 시술이 용이하지 않은 점이다. 치조골이 결손된 환자의 임플란트 시술 시 기능성과 함께 심미성을 획득하기 위해서는 골의 양적 질적 증대가 요구되며, 이러한 경우 골의 높이와 폭을 증가시키는 방법의 하나로서 과립상의 골이식재를 병용한 골유도 재생술(guided bone regeneration)이 시행되고 있다. 그러나, 상기의 방법은 구조적인 완전성이 결여되어 있기 때문에 연조직의 외형이 붕괴되며 일어나는 골이식 재료의 압축에 의한

변형이나 위치이동이 문제가 되고 있다 (1). 이러한 문제점을 해결하면서 치조용선을 재건하기 위해서, 골결손부를 덮어서 연조직의 침투를 막으면서 외형적인 변형을 막을 수 있는 차폐막(membrane)이 요구된다.

가장 일반적으로 사용되는 차폐막 소재로는 비흡수성의 e-PTFE (expanded polytetrafluoroethylene), nonexpanded PTFE, 타이타늄 메쉬 또는 포일 등이 있다 (2). 타이타늄은 우수한 내식성과 생체적합성을 가지고 있으므로 외과분야에서 다양한 용도로 활용되고 있으며, 이를 차폐막 소재로 사용한 타이타늄 메쉬(titanium mesh)는 연조직 외형의 붕괴를 막아주기에 충분한 정도의 강도를 가지고 있을 뿐만

아니라 꿀이식 재료를 위한 안정적인 공간을 제공해 주며, 또한 e-PTFE 막을 단독으로 사용하거나 흡수성 차폐막을 사용하는 경우보다 더 예지성 있게 공간을 유지하고 붕괴에 대한 저항성을 갖는 것으로 보고된 바 있다 (35). 그렇지만, 타이타늄 매쉬는 생체불활성이며 원칙적으로 차폐막 (membrane)이 아니어서 연조직의 침투를 막을 수 없기 때문에 충분한 골량을 얻지 못하는 경우도 종종 발생한다.

생체환경조건에서의 금속 임플란트용 소재의 부식특성, 금속이온의 용출특성, 금속표면과의 반응성 등은 생체적합성에 많은 영향을 미친다. 생체 내에서 불활성인 얇은  $TiO_2$  산화피막층으로 인하여 타이타늄은 생체적합성이 우수하다. 그렇지만, 기계가공한 타이타늄 표면에 생성되는  $TiO_2$ 는 산화물 조성이 불균일하고, 생체불활성이므로 골유착이 일어나기까지 오랜 기간이 소요되고, 치밀하지 못하여 공식 (pitting corrosion)이 발생하기 쉽고, 상대적으로 비표면적이 작은 점 등이 문제점으로 지적되고 있다 (19).

임플란트 표면의 나노구조는 상대적으로 넓은 표면적을 제공하므로 골유착에 보다 효율적이다 (20). 또한 Ti-6Al-4V 합금과 Co-Cr-Mo 합금과 같이 합금의 조성이 서로 다르더라도 결정립 크기가 나노구조를 이루는 경우에는 조골세포의 부착과 증식이 촉진되는 것이 보고된 바 있다 (21). 따라서, 임플란트 소재의 생체적합성과 함께 표면층을 골형성에 유리하도록 변화시키기 위해서 표면산화층의 구조를 마이크로/나노 구조로 형성하는 방법이 검토되어 왔다. 특히, 타이타늄 표면층에 형성된 나노튜브들은 다양한 생체활성 물질, 약물, 생체분자 등을 전달하는 carrier로서 이용될 수 있고, 특정 매식 부위에만 한정적으로 약물전달이 가능하기 때문에 저용량으로도 큰 효과를 발휘할 수 있을 뿐만 아니라, 과도한 약물 복용으로부터 기인한 전신적인 부작용을 감소시킬 수 있다는 장점이 있다 (22, 23).

본 연구에서 양극산화법을 이용하여 1 wt%  $NH_4F$ 와 20 wt%  $H_2O$ 를 함유하는 조성의 glycerol 용액에서 다양한 인가전압으로 타이타늄 박막 표면에 나노튜브  $TiO_2$  층을 형성한 결과, 인가전압이 증가함에 따라 나노튜브의 직경과 길이가 선형적으로 증가하였으며, 동일한 전압에서 생성된 나노튜브의 길이는 거의 비슷하지만 상대적으로 두 가지 크기의 직경을 가진 나노튜브가 치밀한 구조를 가지고 자가정렬 형태로 생성된 것을 확인할 수 있었다. 동일한 전압에서

두 가지 크기의 직경의 나노튜브가 형성되는 것은 양극산화 초기 얇고 치밀한  $TiO_2$  층에 불균일하게 결합이 발생하고, F 이온에 의해 용해되면서 나노튜브가 생성되기 시작하는데, 처리시간이 지남에 따라 큰 튜브들이 자가정렬 형태를 이루면서 성장하고, 남은 좁은 영역에서 작은 크기의 나노튜브들이 성장하는 것으로부터 기인된 것으로 보고되고 있다 (6, 24, 25).

생체 내에서 불활성인 타이타늄의 활성도를 개선하기 위해 여러 가지 표면처리방법이 연구되었으며 (14-16, 26), 그 중 석회화 전처리법에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 석회화 전처리법은 타이타늄을 HAp의 주성분인 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 수용액에 순환처리를 통해 표면의  $TiO_2$  피막층과 침적 용액 내 이온 사이의 산-염기 반응을 유도하는 표면처리 방법이다 (13, 17, 18, 27). 한편 Kodama 등 (28)은 실온에서 0.02 M  $NH_4H_2PO_4$  수용액과  $Ca(OH)_2$  포화 수용액에 대한 20회의 순환침적을 한 다음 37°C의 유사체액에 2일과 7일 동안 침적한 결과, HAp의 석출이 빠르게 가속됨을 보고하였다.

본 연구에서는 나노튜브  $TiO_2$ 의 일정 길이 이상 성장하면 타이타늄 표면과 분리되기 쉽고 외력에 의해 손상될 수 있는 것을 고려하여, 큰 직경 크기가 더 이상 증가하지 않으면서 튜브 길이가 700 nm 인 20V의 인가전압으로 양극산화 후, 80°C 0.05 M  $NaH_2PO_4$  수용액과 100°C  $Ca(OH)_2$  포화수용액에 각각 1분을 주기로 하여 20회 순환침적처리를 한 다음 유사체액에 2일 동안 침적하고서 HAp의 석출 양상을 조사한 결과, HAp의 석출 초기단계에서 나타나는 돌기상이 치밀한 구조로 석출되어 생체활성이 크게 개선된 결과를 보였다.

## 결론

본 연구는 생체불활성의 특성을 보이는 타이타늄 멤브레인의 생체활성도를 개선하기 위해 시행되었다. 타이타늄 박막 표면에 양극산화 처리하여 나노튜브  $TiO_2$  층을 형성하였고, 석회화 순환처리 후 500°C에서 2시간 동안 열처리를 하였다. 이 후 생체활성도를 조사하기 위해, 유사체액에 2일 동안 침적하고서 HAp의 석출 양상을 조사하여 다음

과 같은 결과를 얻었다.

1. 20 wt% H<sub>2</sub>O와 1 wt% NH<sub>4</sub>F를 함유하는 glycerol 용액에서 20 V의 전압을 인가하여 30분 동안 양극산화 처리한 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층에서는 평균직경 143.8±8.0 nm와 76.0±11.9 nm, 그리고 평균길이 717.1±15.0 nm의 나노튜브가 관찰되었다.
2. 나노튜브들은 내부가 비어있는 독립된 튜브구조를 이루며 상대적으로 큰 직경의 튜브들 사이의 공간에 작은 직경의 튜브들이 생성되었다.
3. 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층 형성 후 석회화 순환처리를 하였을 때 인산칼슘 석출물은 나노튜브층을 매개로 해서 타이타늄 차폐막에 결합되는 양상을 보였고, 또한 석출된 정도는 순환처리의 회수가 증가함에 따라서 비례적으로 증가하는 양상을 보였다.
4. 표면처리 타이타늄 박막을 SBF에 2일 동안 침적한 결과, 석회화 순환처리군에서 골유사 아파타이트 석출이 빠르게 가속되었다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, 타이타늄 멤브레인을 전기화학적으로 양극산화처리하여 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 다음 석회화 순환처리를 하여 HAp의 석출을 유도하는 것은 골 결손부의 골재생에 크게 기여할 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. Buser D, Dula K, Hirt HP, Schenk RK. Lateral ridge augmentation using autografts and barrier membranes: a clinical study with 40 partially edentulous patients. *Journal of oral and maxillofacial surgery*. 1996;54(4):420-32.
2. Chiapasco M, Abati S, Romeo E, Vogel G. Clinical outcome of autogenous bone blocks or guided bone regeneration with e-PTFE membranes for the reconstruction of narrow edentulous ridges. *Clinical oral implants research*. 1999;10(4):278-88.
3. Eisig SB, Ho V, Kraut R, Lalor P. Alveolar ridge augmentation using titanium micromesh: An experimental study in dogs. *Journal of oral and maxillofacial surgery*. 2003;61(3):347-53.
4. Van Steenberghe D, Johansson C, Quirynen M, Molly L, Albrektsson T, Naert I. Bone augmentation by means of a stiff occlusive titanium barrier: A study in rabbits and humans. *Clinical oral implants research*. 2003;14(1):63-71.
5. Becker W, Becker BE, Mellonig J, Caffesse RG, Warrer K, Caton JG, et al. A prospective multi-center study evaluating periodontal regeneration for Class II furcation invasions and intrabony defects after treatment with a bioabsorbable barrier membrane: 1-year results. *Journal of periodontology*. 1996;67(7):641-9.
6. Macak JM, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, et al. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007;11(1-2):3-18.
7. Sieber I, Hildebrand H, Friedrich A, Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(1):97-100.
8. Tsuchiya H, Macak JM, Taveira L, Schmuki P. Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2005;410(4-6):188-91.
9. Moon Y, Lee M, Song K, Bae T. Characteristics of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti-6Al-4V alloy. *J Korean Res Soc Dent Mater*. 2008;35:339-48.
10. Aninwene GE, II CY, Webster TJ. Enhanced osteoblast adhesion to drug-coated anodized nanotubular titanium surfaces. *International journal of nanomedicine*. 2008;3(2):257.
11. Zhu X, Chen J, Scheideler L, Altebaeumer T, Geis-Gerstorfer J, Kern D. Cellular reactions of osteoblasts to micron-and submicron-scale porous structures of titanium surfaces. *Cells Tissues Organs*. 2004;178(1):13-22.

12. Feng B, Chen J, Qi S, He L, Zhao J, Zhang X. Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcification. *Biomaterials*. 2002;23(1):173-9.
13. Ma Q, Li M, Hu Z, Chen Q, Hu W. Enhancement of the bioactivity of titanium oxide nanotubes by precalcification. *Materials Letters*. 2008;62(17-18):3035-8.
14. Kokubo T, Miyaji F, Kim HM, Nakamura T. Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996;79(4):1127-9.
15. Chung H, Won D, Bae T, Lee M. Effect of potassium hydroxide treatment of titanium implant on the precipitation of calcium phosphate and tissue compatibility. *J Korean Res Soc Dent Mater*. 2001;28:223-33.
16. Groot Kd, Geesink R, Klein C, Serekian P. Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res*. 1987;21(12):1375-81.
17. Jeon W-Y, Han A-L. Surface Modification of Ti-6Al-4V Alloy by Anodic Oxidation and Cyclic Precalcification Treatments. *Korean Journal of Dental Materials*. 2016;43(1):1.
18. Song J-J, HAN A-L, Jung S-J, Shi H-B, Byeon S-M, Lim C-H. Effect of Cyclic Pre-calcification on the Bioactivity of Ti-6Al-4V Alloy Modified by Nonotubular TiO<sub>2</sub> Layer. *J Korean Dent Mat*. 2016;43:p223-30.
19. Kasemo B. Metal selection and surface characteristics. *Tissue-integrated prostheses*. 1985:99-116.
20. Yang B, Uchida M, Kim H-M, Zhang X, Kokubo T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials*. 2004;25(6):1003-10.
21. Webster TJ, Eijofor JU. Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, and CoCrMo. *Biomaterials*. 2004;25(19):4731-9.
22. Yao C, Webster TJ. Prolonged antibiotic delivery from anodized nanotubular titanium using a co-precipitation drug loading method. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2009;91(2):587-95.
23. Bae IH, Yun KD, Kim HS, Jeong BC, Lim HP, Park SW, et al. Anodic oxidized nanotubular titanium implants enhance bone morphogenetic protein-2 delivery. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2010;93(2):484-91.
24. Regonini D, Bowen CR, Jaroenworarluck A, Stevens R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2013;74(12):377-406.
25. Feng X, Macak JM, Schmuki P. Flexible self-organization of two size-scales oxide nanotubes on Ti<sub>45</sub>Nb alloy. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(9):2403-7.
26. Hanawa T, Ukai H, Murakami K, Asaoka K. Structure of surface-modified layers of calcium-ion-implanted Ti-6Al-4V and Ti-56Ni. *Materials Transactions, JIM*. 1995;36(3):438-44.
27. Wen H, Wolke J, De Wijn J, Liu Q, Cui F, De Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials*. 1997;18(22):1471-8.
28. Kodama A, Bauer S, Komatsu A, Asoh H, Ono S, Schmuki P. Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO<sub>2</sub> nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite. *Acta biomaterialia*. 2009;5(6):2322-30.



## 양극산화와 석회화 순환처리 조건이 타이타늄 박판의 표면특성 및 생체활성에 미치는 영향

장용석<sup>1</sup>, 이강규<sup>2</sup>, 전우용<sup>3</sup>, 한아름<sup>4</sup>, 임청하<sup>1</sup>, 이민호<sup>1</sup>, 배태성<sup>1,\*</sup>

전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실<sup>1</sup>

전북대학교 대학원 치의학과 치과교정학교실<sup>2</sup>

광양보건대학 치기공과<sup>3</sup>, 원광대학교 의과대학 가정의학과<sup>4</sup>

본 연구에서는 생체활성 타이타늄 차폐막의 제조에 필요한 기초적인 자료를 얻기 위해서 타이타늄 박판의 양극산화처리와 석회화 순환처리의 조건 및 이들 표면처리가 표면특성과 생체활성도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 30×20×0.08 mm의 타이타늄 판을 준비한 다음 HNO<sub>3</sub> : HF : H<sub>2</sub>O 를 12 : 7 : 81 로 혼합한 용액에서 10 초 동안 산세처리 후 사용하였다. 타이타늄 차폐막의 비표면적을 증가시키기 위해서 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 후, 하이드록시아파타이트의 석출에 따른 생체활성도를 개선하기 위해서 석회화 순환처리를 하였다. 표면처리된 표면특성을 평가하기 위해서, 부식에 대한 저항성시험, 젖음성 검사, 유사체액 침적시험을 실시하였다. 양극산화처리로 형성된 나노튜브들은 상대적으로 큰 직경의 튜브들과 작은 직경의 튜브들로 구성되어 있었으며, 내부는 비어있고 외벽은 서로 결합되어 있는 구조를 보였다. 연속적으로 시행된 석회화 순환처리로 나노튜브층에 하이드록시아파타이트 석출물이 침투되어 결합이 일어났으며, 순환처리 회수가 증가함에 따라서 HAp의 석출량이 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 결론적으로, 타이타늄 차폐막의 표면에 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한 후 석회화 순환처리를 하여서 HAp의 석출을 유도하는 것은 생체활성도 개선에 크게 기여할 수 있다는 것을 확인하였다.

**색인 단어** : 타이타늄 차폐막, 양극산화처리, TiO<sub>2</sub> 나노튜브, 석회화순환처리

---